

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-167797  
(P2001-167797A)

(43) 公開日 平成13年6月22日 (2001.6.22)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	B 5 G 3 0 1
H 0 1 B 1/06		H 0 1 B 1/06	A 5 H 0 2 4
1/12		1/12	Z 5 H 0 2 9
H 0 1 M 6/18		H 0 1 M 6/18	E
6/22		6/22	C
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 12 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-375345

(22) 出願日 平成11年12月28日 (1999. 12. 28)

(31) 優先権主張番号 特願平11-279790

(32) 優先日 平成11年9月30日 (1999. 9. 30)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 渋谷 真志生

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72) 発明者 畠澤 剛信

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74) 代理人 100067736

弁理士 小池 晃 (外2名)

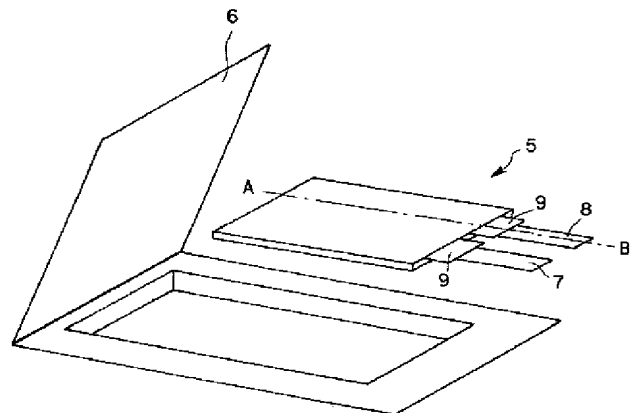
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゲル状電解質及びゲル状電解質電池

(57) 【要約】

【課題】 負極との化学的安定性、強度、保液性に優れたゲル状電解質及びそのゲル状電解質を用いることにより電池容量、サイクル特性、負荷特性、低温特性を満足させたゲル状電解質電池を提供する。

【解決手段】 非水溶媒にリチウム含有電解質塩が溶解されてなる非水電解液が、マトリクスポリマによってゲル状とされてなるとともに、ビニレンカーボネート又はビニレンカーボネートの誘導体を、上記非水電解液に対して0.05重量%以上、5重量%以下の範囲で含有する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非水溶媒にリチウム含有電解質塩が溶解されてなる非水電解液が、マトリクスポリマによってゲル状とされてなるゲル状電解質であって、ビニレンカーボネート又はビニレンカーボネートの誘導体を、上記非水電解液に対して 0.05 重量%以上、5 重量%以下の範囲で含有することを特徴とするゲル状電解質。

【請求項 2】 上記非水溶媒は、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとが重量比で 15:85~75:25 の範囲で混合されてなる混合溶媒であることを特徴とする請求項 1 記載のゲル状電解質。

【請求項 3】 上記リチウム含有電解質塩として、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  又は  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$  を少なくとも含有し、上記リチウム含有電解質塩を、上記非水溶媒に対するリチウムイオン濃度が 0.4 mol/kg 以上、1.0 mol/kg 以下の範囲となるように含有することを特徴とする請求項 1 記載のゲル状電解質。

【請求項 4】 上記マトリクスポリマとして、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリロニトリルのうち少なくとも 1 種類を繰り返し単位に含むポリマが用いられていることを特徴とする請求項 1 記載のゲル状電解質。

【請求項 5】 上記マトリクスポリマとして、ポリフッ化ビニリデン又はポリフッ化ビニリデンにヘキサフルオロプロピレンが 7.5% 以下の割合で共重合されてなる共重合体を含有することを特徴とする請求項 4 記載のゲル状電解質。

【請求項 6】 上記非水電解液中に、ジフルオロアニソールが 0.2 重量%以上、2 重量%以下の範囲で添加されていることを特徴とする請求項 1 記載のゲル状電解質。

【請求項 7】 リチウム金属、リチウム合金又はリチウムをドーブ・脱ドーブ可能な炭素材料のいずれかを有する負極と、リチウムと遷移金属との複合酸化物を有する正極と、上記負極と上記正極とを介在し、ゲル状電解質とを備え、

上記ゲル状電解質は、非水溶媒にリチウム含有電解質塩が溶解されてなる非水電解液が、マトリクスポリマによってゲル状とされてなるとともに、ビニレンカーボネート又はビニレンカーボネートの誘導体を、上記非水電解液に対して 0.05 重量%以上、5 重量%以下の範囲で含有することを特徴とするゲル状電解質電池。

【請求項 8】 上記非水溶媒は、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとが重量比で 15:85~75:25 の範囲で混合されてなる混合溶媒であることを特徴とする請求項 7 記載のゲル状電解質電池。

【請求項 9】 上記リチウム含有電解質塩として、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  又は  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$  を少なくとも含有し、上記リチウム含有電解質塩を、上記非水溶媒に対するリチウムイオン濃度が 0.4 mol/kg 以上、1.0 mol/kg 以下の範囲となるように含有することを特徴とする請求項 7 記載のゲル状電解質電池。

【請求項 10】 上記マトリクスポリマとして、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリロニトリルのうち少なくとも 1 種類を繰り返し単位に含むポリマが用いられていることを特徴とする請求項 7 記載のゲル状電解質電池。

【請求項 11】 上記マトリクスポリマとして、ポリフッ化ビニリデン又はポリフッ化ビニリデンにヘキサフルオロプロピレンが 7.5% 以下の割合で共重合されてなる共重合体を含有することを特徴とする請求項 10 記載のゲル状電解質電池。

【請求項 12】 上記非水電解液中に、ジフルオロアニソールが 0.2 重量%以上、2 重量%以下の範囲で添加されていることを特徴とする請求項 7 記載のゲル状電解質電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、非水溶媒にリチウム含有電解質塩が溶解されてなる非水電解液が、マトリクスポリマによってゲル状とされてなるゲル状電解質及びそれを用いたゲル状電解質電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 携帯型電子機器の電源として、産業上電池が重要な位置を占めてきている。機器の小型軽量化実現のために、電池は軽く、かつ機器内の収納スペースを効率的に使うことが求められている。これにはエネルギー密度、出力密度の大きいリチウム電池が最も適格である。

【0003】 その中でも柔軟な形状自由度が高い電池、あるいは薄型大面積のシート型電池、薄型小面積のカード型電池が望まれているが、従来用いられている金属製の缶を外装に用いる手法では、薄型大面積の電池を作るのは難しい。

【0004】 これを解決するために、有機・無機の固体電解質や、高分子ゲルを用いるゲル状電解質を用いる電池が検討されている。これらの電池は電解質が固定化されるため、電解質の厚みが固定され、電極と電解質の間に接着力があり接触を保持できる。このため、金属製外装により電解液を閉じこめたり、電池素子に圧力をかける必要がない。そのためフィルム状の外装が使用でき、電池を薄く作ることが可能となる。

【0005】 全固体の電解質はイオン伝導性が小さく、電池への実用化はまだ難しいために、ゲル状電解質が有

力視されている。外装としては高分子膜や金属薄膜などから構成される多層フィルムを用いることが考えられる。特に、熱融着樹脂層、金属箔層から構成される防湿性多層フィルムは、ホットシールによって容易に密閉構造が実現できることと、多層フィルム自体の強度や気密性が優れ、金属製外装よりも軽量で薄く、安価であることから外装材の候補として有望である。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ゲル状電解質中の非水溶媒は、マトリクスポリマと相溶性がある溶媒でないとゲル状電解質を構成しない。また、フィルムを電池外装に用いた場合、低沸点の溶媒を用いると、電池が高温環境下におかれた場合、その溶媒の蒸気圧の上昇により電池の内圧が高まり膨れを生じるおそれがある。そのため、溶媒の選択に制限がある。

【0007】リチウムイオン電池に用いられている低沸点溶媒、例えばジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどは凝固点が高く粘度が低いため、電解質の低温でのイオン伝導性を高めるのに極めて有効であるが、上述したように相溶性や沸点による溶媒選択の制約のため、外装に多層フィルムを用いるゲル状電解質電池はこれらを多量には使用できない。

【0008】電池用ゲル状電解質の溶媒としては、沸点が高く電池性能を損なうような分解反応などをしない物質として、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等が利用可能である。さらに我々はこれらの溶媒と相溶性に優れ、化学的安定性、ゲルの強度、保液性に優れたマトリクスポリマとして、ヘキサフルオロプロピレンを重量比で7.5%以下の範囲で共重合させたポリフッ化ビニリデンとの共重合体を開発した。

【0009】また、非水溶媒としてエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとを混合して用いる場合、プロピレンカーボネートが多いと低温特性や負荷特性は良くなるが、初回充放電効率が悪いために電池容量が小さく、またサイクル特性も悪化する。したがって、電池容量、サイクル特性、負荷特性、低温特性の全てが優れたゲル状電解質電池を作るのは難しかった。

【0010】本発明は、上述したような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、化学的安定性、強度、保液性に優れたゲル状電解質及びそのゲル状電解質を用いることにより電池容量、サイクル特性、負荷特性、低温特性を満足させたゲル状電解質電池を提供することを目的とする。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明のゲル状電解質は、非水溶媒にリチウム含有電解質塩が溶解されてなる非水電解液が、マトリクスポリマによってゲル状とされてなるとともに、ビニレンカーボネート又はビニレンカーボネートの誘導体を、上記非水電解液に対して0.0

5重量%以上、5重量%以下の範囲で含有することを特徴とする。

【0012】上述したような本発明に係るゲル状電解質では、ビニレンカーボネート又はビニレンカーボネートの誘導体を、上記非水電解液に対して0.05重量%以上、5重量%以下の範囲で含有しているので、負極とゲル状電解質の化学的安定性が優れたものとなる。そして、このゲル状電解質を用いたゲル状電解質電池は、初回充放電効率及び容量が改善されたものとなる。

【0013】また、本発明のゲル状電解質電池は、リチウム金属、リチウム合金又はリチウムをドープ・脱ドープ可能な炭素材料のいずれかを有する負極と、リチウムと遷移金属との複合酸化物を有する正極と、上記負極と上記正極とを介在し、ゲル状電解質とを備える。そして、本発明のゲル状電解質電池は、上記ゲル状電解質が、非水溶媒にリチウム含有電解質塩が溶解されてなる非水電解液がマトリクスポリマによってゲル状とされてなるとともに、ビニレンカーボネート又はビニレンカーボネートの誘導体を、上記非水電解液に対して0.05重量%以上、5重量%以下の範囲で含有することを特徴とする。

【0014】上述したような本発明に係るゲル状電解質電池では、上記ゲル状電解質が、ビニレンカーボネート又はビニレンカーボネートの誘導体を、上記非水電解液に対して0.05重量%以上、5重量%以下の範囲で含有しているので、上記ゲル状電解質は負極との化学的安定性に優れたものとなる。そして、そのようなゲル状電解質を用いた本発明のゲル状電解質電池は、優れた初回充放電効率、電池容量を満足させるものとなる。そればかりでなく、ガス発生による膨れの抑制効果があり、電池の寸法形状の変化を防ぐことができる。

#### 【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。

【0016】本実施の形態に係るゲル状電解質電池の一構成例を図1乃至図3に示す。このゲル状電解質電池1は、図3に示すように、帯状の正極2と、正極2と対向して配された帯状の負極3と、正極2と負極3との間に配されたゲル状電解質層4とを備える。そして、このゲル状電解質電池1は、正極2と負極3とがゲル状電解質層4を介して積層されるとともに長手方向に巻回された、図2及び図3に示す電極巻回体5が、絶縁材料からなる外装フィルム6により覆われて密閉されている。そして、正極2には正極端子7が、負極3には負極端子8がそれぞれ接続されており、これらの正極端子7と負極端子8とは、外装フィルム6の周縁部である封口部に挟み込まれている。

【0017】正極2は、正極活物質を含有する正極活物質層が、正極集電体の両面上に形成されている。この正極集電体としては、例えばアルミニウム箔等の金属箔が

用いられる。

【0018】正極活物質層は、まず、例えば正極活物質と、導電材と、結着材とを均一に混合して正極合剤とし、この正極合剤を溶剤中に分散させてスラリー状にする。次にこのスラリーをドクターブレード法等により正極集電体上に均一に塗布し、高温で乾燥させて溶剤を飛ばすことにより形成される。ここで、正極活物質、導電材、結着材及び溶剤は、均一に分散していればよく、その混合比は問わない。

【0019】ここで、正極活物質としてはリチウムと遷移金属との複合酸化物が用いられる。具体的に、正極活物質としては、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiAlO}_2$ 等が例示される。遷移金属元素は1種類のみ地使用だけでなく、2種類以上の使用も可能である。 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 等がその例として挙げられる。

【0020】また、導電材としては、例えば炭素材料等が用いられる。また、結着材としては、例えばポリフッ化ビニリデン等が用いられる。また、溶剤としては、例えばN-メチルピロリドン等が用いられる。

【0021】また、正極2は長さ方向の他端部に、スポット溶接又は超音波溶接で接続された正極端子7を有している。この正極端子7は、金属箔、網目状のものが望ましいが、電気化学的及び化学的に安定であり、導通がとれるものであれば金属でなくとも問題はない。正極端子7の材料としては、例えばアルミニウム等が挙げられる。

【0022】正極端子7は、負極端子8と同じ方向に出ていることが好ましいが、短絡等が起こらず電池性能にも問題が起こらなければ、どの方向に出ているかが問題はない。また、正極端子7の接続箇所は、電気的接触がとれているのであれば、取り付け場所、取り付けの方法は上記の例に限られない。

【0023】また、負極3は、負極活物質を含有する負極活物質層が、負極集電体の両面上に形成されている。この負極集電体としては、例えば銅箔等の金属箔が用いられる。

【0024】負極活物質層は、まず、例えば負極活物質と、必要に応じて導電材と、結着材とを均一に混合して負極合剤とし、この負極合剤を溶剤中に分散させてスラリー状にする。次にこのスラリーをドクターブレード法等により負極集電体上に均一に塗布し、高温で乾燥させて溶剤を飛ばすことにより形成される。ここで、負極活物質、導電材、結着材及び溶剤は、均一に分散していればよく、その混合比は問わない。

【0025】負極活物質としては、リチウム金属、リチウム合金又はリチウムをドーブ・脱ドーブ可能な炭素材料が用いられる。具体的に、リチウムをドーブ・脱ドーブ可能な炭素材料としては、グラファイト、難黒鉛化炭素、易黒鉛化炭素等が挙げられる。

【0026】また、導電材としては、例えば炭素材料等が用いられる。また、結着材としては、例えばポリフッ化ビニリデン等が用いられる。また、溶剤としては、例えばN-メチルピロリドン等が用いられる。

【0027】また、負極3は長さ方向の他端部に、スポット溶接又は超音波溶接で接続された負極端子8を有している。この負極端子8は、金属箔、網目状のものが望ましいが、電気化学的及び化学的に安定であり、導通がとれるものであれば金属でなくとも問題はない。負極端子8の材料としては、例えば銅、ニッケル等が挙げられる。

【0028】負極端子8は、正極端子7と同じ方向に出ていることが好ましいが、短絡等が起こらず電池性能にも問題が起こらなければ、どの方向に出ているかが問題はない。また、負極端子8の接続箇所は、電気的接触がとれているのであれば、取り付け場所、取り付けの方法は上記の例に限られない。

【0029】ゲル状電解質は、非水溶媒と、電解質塩と、マトリクスポリマとを含有する。また、後述するように、本発明のゲル状電解質電池1では、ゲル状電解質中にビニレンカーボネート又はその誘導体が添加されている。

【0030】非水溶媒としては、非水電解液の非水溶媒として用いられている公知の溶媒を用いることが出来る。具体的には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、又はこれらの炭酸エステル類の水素をハロゲンに置換した溶媒等が挙げられる。

【0031】これらの溶媒は1種類を単独で用いてもよいし、複数種を所定の組成で混合してもよい。その中でも特に、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとが重量比で15:85~75:25の範囲で混合されてなる混合溶媒を用いることが好ましい。これよりエチレンカーボネートが多すぎるとゲル状電解質電池1の低温特性を損ねてしまい、また、プロピレンカーボネートが多すぎると初回充放電効率や電池容量、サイクル特性が良好でなくなる。

【0032】電解質塩としては、上記非水溶媒に溶解するものを用いることができる。カチオンにはリチウム等のアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンが挙げられる。また、アニオンとしては、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 等が挙げられる。そして、これらのカチオンとアニオンとを組み合わせ得られる電解質塩が用いられる。用いられる電解質塩としては、例えば $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiClO}_4$ 等が挙げられる。

【0033】なお、電解質塩濃度としては、上記溶媒に

溶解することができる濃度であれば問題ないが、リチウムイオン濃度が非水溶媒に対して  $0.4 \text{ mol/kg}$  以上、 $1.0 \text{ mol/kg}$  以下の範囲であることが好ましい。リチウムイオン塩濃度が  $1.0 \text{ mol/kg}$  を越えると、ゲル状電解質電池 1 の低温特性とサイクル特性とを劣化させてしまう。また、リチウムイオン濃度が  $0.4 \text{ mol/kg}$  よりも薄いと、十分な容量を確保することができない。

【0034】そして、マトリクスポリマは、上記非水溶媒に上記電解質塩が溶解されてなる非水電解液をゲル化するものである。このようなマトリクスポリマとしては、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリロニトリルを繰り返し単位に含むポリマが挙げられる。このようなポリマは、1 種類を単独で用いてもよいし、2 種類以上を混合して用いてもよい。

【0035】その中でも特に、マトリクスポリマとして、ポリフッ化ビニリデン又はポリフッ化ビニリデンにヘキサフルオロプロピレンが 7.5% 以下の割合で導入された共重合体を用いることが好ましい。このようなポリマは、数平均分子量が 50 万～70 万の範囲であるか、又は重量平均分子量が 2 1 万～3 1 万の範囲であり、固有粘度が 1.7～2.1 の範囲とされている。

【0036】外装フィルム 6 は、正極 2 と負極 3 とがゲル状電解質層 4 を介して積層されるとともに長手方向に巻回されてなる電極巻回体 5 を密閉バックするものである。この外装フィルムは、例えばアルミニウム箔が一對の樹脂フィルムで挟まれた防湿性、絶縁性の多層フィルムからなる。

【0037】そして、本発明にかかるゲル状電解質電池では、ゲル状電解質にビニレンカーボネート又はその誘導体が添加されている。ゲル状電解質にビニレンカーボネート又はその誘導体を添加することで、当該ゲル状電解質の負極に対する化学的安定性を高めることができる。そして、負極に対する化学的安定性に優れたゲル状電解質を用いることで、ゲル状電解質電池 1 の初回充放電効率を改善し、高い電池容量を得ることができる。

【0038】また、上述したように、ゲル状電解質電池は外装に軽量の多層フィルムを使用できることが大きな利点の 1 つである。しかし、リチウムイオン二次電池の場合のように、初回充電時に非水溶媒の分解等によりガスが発生すると、外装に多層フィルムを用いたゲル状電解質電池では、電池が膨らんでしまうという大きな問題があった。

【0039】本発明者は、ゲル状電解質にビニレンカーボネート又はその誘導体を添加することで、上述したような効果の他にも、充電に伴うガス発生を抑制し、電池の膨張を防止できることを見出した。

【0040】ビニレンカーボネート又はその誘導体の添加量としては、ゲル状電解質中の溶媒に対して 0.05

重量%以上、5 重量%以下の範囲とするのが好ましい。ビニレンカーボネートの添加量が 0.05 重量%より少ないと、充放電効率を向上させる効果が十分に得られず、高い電池容量や初回充放電効率を得ることが出来ない。また、ビニレンカーボネートの添加量が 5 重量%を越えると、低温における放電特性が却って低下してしまう。

【0041】したがって、ビニレンカーボネート又はその誘導体の添加量をゲル状電解質中の溶媒に対して 0.05 重量%以上、5 重量%以下の範囲とすることで、低温における放電特性を低下させることなく、充放電効率を向上させて、高い電池容量やサイクル特性を得ることが出来る。さらに、より好ましいビニレンカーボネート又はその誘導体の添加量は、ゲル状電解質中の溶媒に対して 0.5 重量%以上、3 重量%以下の範囲である。ビニレンカーボネートの添加量を、ゲル状電解質中の溶媒に対して 0.5 重量%以上、3 重量%以下の範囲とすることで、上述したような特性を、より向上させることが出来る。

【0042】さらに、このゲル状電解質を構成する非水電解液中に、ジフルオロアニソール (DFA) が添加されていることが好ましい。非水電解液中に、ジフルオロアニソールを添加することで、ゲル状電解質電池 1 の充放電効率を向上させ、高い放電容量を得ることができる。ジフルオロアニソールの添加量としては、非水電解液に対して 0.2 重量%以上、2 重量%以下の範囲とすることが好ましい。

【0043】上述したような構成を有する本発明のゲル状電解質電池 1 は、ゲル状電解質にビニレンカーボネート又はその誘導体が添加されているので、電池の初回充放電効率が向上し、高い電池容量を有するものとなり、さらにサイクル特性にも優れた電池となる。その上、ゲル状電解質にビニレンカーボネート又はその誘導体が添加されている本発明のゲル状電解質電池 1 は、充放電に伴うガス発生が抑制されるので、外装に多層フィルムを用いても電池の膨張が無く、信頼性の高いものとなる。

【0044】なお、ゲル状電解質電池 1 において、図 1 乃至図 3 に示すように外装フィルム 6 と正極端子 7 及び負極端子 8 との接触部分に樹脂片 9 が配されていることが好ましい。外装フィルム 6 と正極端子 7 及び負極端子 8 との接触部分に樹脂片 9 を配することで、外装フィルム 6 のバリ等によるショートが防止され、また、外装フィルム 6 と正極端子 7 及び負極端子 8 との接着性が向上する。

【0045】なお、ゲル状電解質電池 1 において、ゲル状電解質層 4 中に、セパレータが配されていても良い。ゲル状電解質層 4 中に、セパレータを配することで、正極 2 と負極 3 との接触による内部短絡を防止することが出来る。

【0046】また、上述した実施の形態では、ゲル状電

解質電池 1 として、帯状の正極 2 と帯状の負極 3 とをゲル状電解質層 4 を介して積層し、さらに長手方向に巻回されてなる電極巻回体 5 を用いた場合を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、正極と負極とをゲル状電解質層を介して積層してなる積層型電極体を用いた場合や、巻回せずにいわゆるつづら折りにされたつづら折り型電極体を用いた場合についても適用可能である。

【0047】 上述したような本実施の形態に係るゲル状電解質電池 1 は、円筒型、角型等、その形状については特に限定されることはなく、また、薄型、大型等の種々の大きさにすることができる。また、本発明は、一次電池についても二次電池についても適用可能である。

【0048】

【実施例】 以下に示す実施例では、本発明の効果を確認すべく、上述したような構成のゲル状電解質電池を作製し、その特性を評価した。

【0049】 〈サンプル 1〉 まず、正極を以下のようにして作製した。

【0050】 正極を作製するには、まず、コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) を 92 重量% と、粉状ポリフッ化ビニリデンを 3 重量% と、粉状黒鉛を 5 重量% とを、N-メチルピロリドンに分散させてスラリー状の正極合剤を調製した。次に、この正極合剤を、正極集電体となるアルミニウム箔の両面に均一に塗布し、 $100^\circ\text{C}$  で 24 時間減圧乾燥することにより正極活物質層を形成した。そして、これをロールプレス機で加圧成形することにより正極シートとし、当該正極シートを  $50\text{mm} \times 300\text{mm}$  の帯状に切り出して正極とした。正極集電体の活物質層非形成部分にアルミニウム製のリードを溶接して正極端子とした。

【0051】 次に、負極を以下のようにして作製した。

【0052】 負極を作製するには、まず、人造黒鉛を 91 重量% と、粉状ポリフッ化ビニリデンを 9 重量% とを、N-メチルピロリドンに分散させてスラリー状の負極合剤を調製した。次に、この負極合剤を、負極集電体となる銅箔の両面に均一に塗布し、 $120^\circ\text{C}$  で 24 時間減圧乾燥することにより負極活物質層を形成した。そして、これをロールプレス機で加圧成形することにより負極シートとし、当該負極シートを  $52\text{mm} \times 320\text{mm}$  の帯状に切り出して負極とした。負極集電体の活物質層非形成部分にニッケル製のリードを溶接して負極端子とした。

【0053】 そして、以上のようにして作製された正極及び負極上にゲル状電解質層を形成した。ゲル状電解質層を形成するには、まず、ヘキサフルオロプロピレンが 6.9% の割合で共重合されたポリフッ化ビニリデンと、非水電解液と、ジメチルカーボネートとを混合し、攪拌、溶解させてゾル状の高分子電解質溶液を得た。

【0054】 ここで、非水電解液は、エチレンカーボネ

ート (EC) と、プロピレンカーボネート (PC) とが 6:4 の割合で混合されてなる混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$  を  $0.85\text{mol/kg}$  の割合で溶解させた。さらに 2,4-ジフルオロアニソール (DFA) を 1 重量% の割合で、ビニレンカーボネート (VC) を 0.5 重量% の割合で添加して調製した。

【0055】 次に、得られたゾル状の高分子電解質溶液を正極及び負極の両面に均一に塗布した。その後、乾燥させて溶剤を除去した。このようにして、正極及び負極の両面にゲル状電解質層を形成した。

【0056】 次に、上述のようにして作製された、両面にゲル状電解質層が形成された帯状の正極と、両面にゲル状電解質層が形成された帯状の負極とを積層して積層体とし、さらにこの積層体をその長手方向に巻回することにより電極巻回体を得た。

【0057】 最後に、この巻回体を、アルミニウム箔が一对の樹脂フィルムで挟まれてなる外装フィルムで挟み、外装フィルムの外周縁部を減圧下で熱融着することによって封口し、巻回体を外装フィルム中に密閉した。なお、このとき、正極端子と負極端子に樹脂片をあてがい、当該部分を外装フィルムの封口部に挟み込んだ。このようにしてゲル状電解質電池を完成した。

【0058】 〈サンプル 2〉 ～ 〈サンプル 69〉 ゾル状の電解質溶液を構成する非水電解液の組成を、表 1 ～ 表 4 に示すようにしたこと以外は、サンプル 1 と同様にしてゲル状電解質電池を完成した。

【0059】 なお、サンプル 40 では、マトリクスポリマとしてポリアクリロニトリルとポリメタクリロニトリルとを混合して用いた。分子量が 20 万のポリアクリロニトリルと、分子量が 18 万のポリメタクリロニトリルと、エチレンカーボネートと、プロピレンカーボネートと、 $\text{LiPF}_6$  とを、重量比で 1:1:9:9:1.7 の割合で混合し、 $90^\circ\text{C}$  でポリマを溶解した。これをサンプル 1 の場合と同様にして電極上に塗布し、徐冷してゲル化させた。そして、ゲル状電解質層が形成された帯状の正極と負極とを、多孔質ポリオレフィンからなるセパレータを介して積層して積層体とし、さらにこの積層体をその長手方向に巻回することにより電極巻回体を得た。この電極巻回体をサンプル 1 と同様に外装フィルム中に密閉した。

【0060】 以下に、サンプル 1 ～ サンプル 69 について、非水電解液の溶媒組成とビニレンカーボネートの添加濃度とを示す。また、電極材料や電解質塩等、サンプル 1 と異なる条件の場合には、それも表中に示した。特に記載のない場合はサンプル 1 と同様にした。

【0061】 なお、以下に示す表 1 には、サンプル 1 ～ サンプル 15 における電池の非水電解液組成を示している。また、表 2 には、サンプル 16 ～ サンプル 40 における電池の非水電解液組成を示している。また、表 3 には、サンプル 41 ～ サンプル 54 における電池の非水電

解液組成を示している。また、表4には、サンプル55～サンプル69における電池の非水電解液組成を示している。

【0063】

【表2】

【0062】

【表1】

	EC比率 (重量%)	PC比率 (重量%)	VC添加量 (重量%)
サンプル1	60	40	0.5
サンプル2	15	85	0.5
サンプル3	75	25	0.5
サンプル4	60	40	1.0
サンプル5	15	85	1.0
サンプル6	75	25	1.0
サンプル7	60	40	2.0
サンプル8	15	85	2.0
サンプル9	75	25	2.0
サンプル10	60	40	3.0
サンプル11	15	85	3.0
サンプル12	75	25	3.0
サンプル13	60	40	5.0
サンプル14	15	85	5.0
サンプル15	75	25	5.0

	EC比率 (重量%)	PC比率 (重量%)	VC添加量 (重量%)	その他の条件
サンプル16	60	40	1.0	LiPF <sub>6</sub> :0.4mol/kg
サンプル17	60	40	1.0	LiPF <sub>6</sub> :0.7mol/kg
サンプル18	60	40	1.0	LiPF <sub>6</sub> :1.0mol/kg
サンプル19	60	40	1.0	LiPF <sub>6</sub> :0.5mol/kg+ LiN(C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> :0.2mol/kg
サンプル20	60	40	1.0	LiPF <sub>6</sub> :0.2mol/kg+ LiN(C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> :0.5mol/kg
サンプル21	60	40	1.0	LiPF <sub>6</sub> :0.5mol/kg+LiN(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> : 0.2mol/kg
サンプル22	60	40	1.0	LiPF <sub>6</sub> :0.2mol/kg+LiN(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> : 0.5mol/kg
サンプル23	60	40	1.0	LiBF <sub>4</sub> :0.4mol/kg
サンプル24	60	40	1.0	LiBF <sub>4</sub> :0.7mol/kg
サンプル25	60	40	1.0	LiBF <sub>4</sub> :1.0mol/kg
サンプル26	60	40	1.0	LiClO <sub>4</sub> :0.4mol/kg
サンプル27	60	40	1.0	LiClO <sub>4</sub> :0.7mol/kg
サンプル28	60	40	1.0	LiClO <sub>4</sub> :1.0mol/kg
サンプル29	49	49	1.0	EC:PC:DMC=49:49:2
サンプル30	50	40	1.0	EC:PC:TrifluoroPC=50:40:10
サンプル31	40	50	1.0	EC:PC:GBL=40:50:10
サンプル32	60	40	0.5	DFA添加なし
サンプル33	15	85	0.5	DFA添加なし
サンプル34	75	25	0.5	DFA添加なし
サンプル35	60	40	1.0	DFA添加なし
サンプル36	15	85	1.0	DFA添加なし
サンプル37	75	25	1.0	DFA添加なし
サンプル38	60	40	1.0	負極:難黒鉛化炭素
サンプル39	60	40	1.0	正極:LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>
サンプル40	60	40	1.0	separator:ポリマ+ポリマ/ポリマ+ポリマ/ポリマ

【0064】

【表3】

	EC比率 (重量%)	PC比率 (重量%)	VC添加量 (重量%)	その他の条件
サンプル41	80	20	0.5	—
サンプル42	10	90	0.5	—
サンプル43	80	20	1.0	—
サンプル44	10	90	1.0	—
サンプル45	80	20	1.5	—
サンプル46	10	90	1.5	—
サンプル47	80	20	2.0	—
サンプル48	10	90	2.0	—
サンプル49	80	20	3.0	—
サンプル50	10	90	3.0	—
サンプル51	75	25	5.0	—
サンプル52	25	75	5.0	—
サンプル53	60	40	1.0	LiPF <sub>6</sub> :0.35mol/kg
サンプル54	60	40	1.0	LiPF <sub>6</sub> :1.1mol/kg

【0065】

【表4】

	EC比率 (重量%)	PC比率 (重量%)	VC添加量 (重量%)
サンプル55	80	20	0
サンプル56	75	25	0
サンプル57	60	40	0
サンプル58	15	85	0
サンプル59	10	90	0
サンプル60	80	20	6.0
サンプル61	75	25	6.0
サンプル62	60	40	6.0
サンプル63	15	85	6.0
サンプル64	10	90	6.0
サンプル65	80	20	7.0
サンプル66	75	25	7.0
サンプル67	60	40	7.0
サンプル68	15	85	7.0
サンプル69	10	90	7.0

【0066】以上のようにして作製されたサンプル1～サンプル69のゲル状電解質電池について、サイクル特性、初回充放電効率、低温放電特性、負荷特性及び初回放電容量の特性を評価した。

【0067】なお、以下に示す評価方法において、1Cとは、電池の定格容量を1時間で放電させる電流値のことであり、0.2C、0.5C、3Cとは、電池の定格容量をそれぞれ5時間、2時間、20分で放電させる電流値のことである。

【0068】サイクル特性としては、4.2V、1Cの定電流定電圧充電と1Cの3Vカットオフ定電流放電を行い、放電容量のサイクル毎の変化を測定した。ここでは、300サイクル後の容量維持率で検討し、80%以上を良とした。300サイクル後に80%容量維持率は、現在、携帯電子機器のスペックにおいて一般的に必要とされている値である。

【0069】(300サイクル目の放電容量) / (5サ

イクル目の放電容量)

初回充放電効率としては、4.2V、0.1Cの定電流定電圧充電、0.1C定電流放電、カットオフ3Vで初回の充放電試験を行い、その際の充電・放電の電池容量から評価した。この値が小さすぎると、投入した活物質の無駄が大きくなってしまふ。80%以上を良とした。

【0070】(初回放電容量) / (初回充電容量)

低温放電特性としては、-20℃の環境下における0.5C放電容量と、23℃の環境下における0.5C放電容量との比で評価した。この値が35%以上である場合を良とした。これは、-20℃前後の寒冷地において、携帯電話等で緊急通話を最低1回行うのに必要な電池容量に相当する。

【0071】(-20℃における0.5C放電容量) / (23℃における0.5C放電容量)

負荷特性としては、室温における3C放電容量と0.5C放電容量との比で評価した。この値が90%以上である場合を良とした。携帯電話はパルス放電で電力を消費するため、大電流性能が要求される。90%以上の値は電話に対する要求を満たすのに必要な値である。

【0072】(3C放電容量) / (0.5C放電容量)  
放電容量としては、初回放電容量で評価し、電池の設計から600mAh以上あれば良とした。

【0073】サンプル1～サンプル69のゲル状電解質電池についての、サイクル特性、初回充放電効率、低温放電特性、負荷特性及び初回放電容量の特性評価結果を表5～表8に示す。

【0074】なお、以下に示す表5には、サンプル1～サンプル15における電池の特性評価結果を示している。また、表6には、サンプル16～サンプル40における電池の特性評価結果を示している。また、表7には、サンプル41～サンプル54における電池の特性評価結果を示している。また、表8には、サンプル55～サンプル69における電池の特性評価結果を示している。



【0075】

【表5】

	サイクル特性 (%)	初回充放電 効率(%)	低温特性 (%)	負荷特性 (%)	初回充放電 容量(mAh)
サンプル1	85	82	46	93	620
サンプル2	81	81	55	98	605
サンプル3	88	84	43	91	630
サンプル4	85	84	45	93	640
サンプル5	81	81	53	98	615
サンプル6	88	88	41	91	667
サンプル7	85	86	43	92	648
サンプル8	81	83	50	97	623
サンプル9	88	90	39	91	675
サンプル10	86	87	41	92	653
サンプル11	81	84	47	96	631
サンプル12	87	91	37	90	681
サンプル13	85	89	39	92	662
サンプル14	81	86	44	95	639
サンプル15	89	92	36	91	689

【0076】

【表6】

	サイクル特性 (%)	初回充放電 効率(%)	低温特性 (%)	負荷特性 (%)	初回充放電 容量(mAh)
サンプル16	84	82	37	92	623
サンプル17	83	85	43	93	644
サンプル18	81	88	36	91	653
サンプル19	85	85	46	93	646
サンプル20	85	87	48	94	653
サンプル21	85	85	45	93	644
サンプル22	84	86	47	94	651
サンプル23	81	82	37	92	633
サンプル24	83	83	39	93	638
サンプル25	85	86	43	93	644
サンプル26	83	82	36	91	615
サンプル27	81	81	37	92	621
サンプル28	80	80	37	91	625
サンプル29	84	86	47	94	637
サンプル30	85	89	41	92	643
サンプル31	81	82	48	94	628
サンプル32	85	81	46	93	618
サンプル33	81	80	54	97	603
サンプル34	88	82	44	92	625
サンプル35	85	82	44	94	637
サンプル36	81	80	53	97	611
サンプル37	88	86	40	92	660
サンプル38	88	82	39	91	634
サンプル39	83	81	41	92	648
サンプル40	85	84	43	94	640

【0077】

【表7】

	サイクル特性 (%)	初回充放電 効率(%)	低温特性 (%)	負荷特性 (%)	初回充放電 容量(mA h)
サンプル41	89	82	31	86	635
サンプル42	74	73	47	95	582
サンプル43	89	84	32	87	648
サンプル44	75	76	47	94	593
サンプル45	90	85	30	87	655
サンプル46	76	73	46	94	610
サンプル47	90	86	30	86	681
サンプル48	74	74	44	95	615
サンプル49	89	87	29	86	688
サンプル50	75	73	43	94	626
サンプル51	89	89	27	85	691
サンプル52	81	77	35	93	633
サンプル53	65	78	27	90	612
サンプル54	68	89	23	88	661

【0078】

【表8】

	サイクル特性 (%)	初回充放電 効率(%)	低温特性 (%)	負荷特性 (%)	初回充放電 容量(mA h)
サンプル55	89	78	31	87	594
サンプル56	88	73	41	89	578
サンプル57	85	70	45	91	563
サンプル58	81	67	44	92	555
サンプル59	78	63	47	94	542
サンプル60	88	90	25	84	692
サンプル61	88	92	28	88	690
サンプル62	84	90	31	90	664
サンプル63	78	86	32	94	640
サンプル64	74	81	33	92	635
サンプル65	87	91	17	83	687
サンプル66	86	92	25	86	689
サンプル67	82	91	28	88	661
サンプル68	79	89	32	91	637
サンプル69	75	83	33	88	629

【0079】以上の表5～表8から明らかなように、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとの混合溶媒を用いたゲル状電解質電池において、ゲル状電解質中にビニレンカーボネートを添加することにより充放電効率、電池容量を大きく向上させることができる。さらに、プロピレンカーボネートを多く含んでいてもサイクル特性も向上する。

【0080】また、ビニレンカーボネートの添加量が、ゲル状電解質中の非水電解液に対して0.05重量%以上、5重量%以下の範囲、より好ましくは、0.5重量%以上、3重量%の範囲のときに、良好な特性が得られている。

【0081】ビニレンカーボネートの添加量が0.05重量%よりも少ないと、ゲルの強度、安定性が十分に高くなく、充放電効率を向上させる効果が十分に得られず、高い電池容量やサイクル特性が得られていない。初回充放電効率、電池容量は、ビニレンカーボネートの添加量増加につれて大きく向上する。また、電池の膨れ抑

制の効果も高まる。しかしながら、ビニレンカーボネートの添加量が5重量%を越えると、負荷特性が若干低下し、低温特性が大きく低下してしまう。

【0082】一方、非水電解液の非水溶媒組成については、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとの重量比で15:85～75:25の範囲とした場合に良い特性を示していることがわかる。これよりエチレンカーボネートが多すぎると低温特性を損ねてしまい、また、プロピレンカーボネートが多すぎると初回充放電効率や電池容量が良好でなくなる。

【0083】また、電解質塩濃度としては、非水溶媒に対するリチウムイオン濃度が0.4mol/kg以上、1.0mol/kgの範囲のときに良好な特性が得られている。電解質塩濃度が1.0mol/kgを越える場合には、低温特性とサイクル特性とを劣化させてしまう。また、電解質塩濃度が0.4mol/kgよりも薄いと、十分な容量を確保することができない。また、イミド系の塩を使用することで、低温特性や電池容量を良

好きなものとしてすることができる。

【0084】また、非水電解液中に、ジフルオロアニソールを添加することで、ゲル状電解質電池の充放電効率をさらに向上させ、高い放電容量を得ることができることがわかる。

【0085】また、初回充電時のガス発生に伴う電池の膨満についても検討した。電池の膨満は、充電直前の電池体積に対する、初回充電直後の電池体積の割合により評価した。

【0086】その結果、VCを0.5重量%添加したサンプル1～サンプル3の電池では、充電直前に対する初回充電直後の電池体積は103.9%であった。また、VCを1.0重量%添加したサンプル4～サンプル6の電池では、充電直前に対する初回充電直後の電池体積は103.6%であった。また、VCを2.0重量%添加したサンプル7～サンプル9の電池では、充電直前に対する初回充電直後の電池体積は101.3%であった。また、VCを3.0重量%添加したサンプル10～サンプル12の電池では、充電直前に対する初回充電直後の電池体積は100.6%であった。また、VCを5.0重量%添加したサンプル13～サンプル15の電池では、充電直前に対する初回充電直後の電池体積は100.1%であった。一方、VCを添加しなかったサンプル55～サンプル59の電池では、充電直前に対する初回充電直後の電池体積は109.8%であった。

【0087】以上のように、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとの混合溶媒を用いたゲル状電解質電池において、ゲル状電解質中にビニレンカーボネートを添加することにより、プロピレンカーボネートを多く含んでも、充電によるガス発生を抑え、電池の膨れを防止できることがわかる。また、ビニレンカーボネートの添加量が多いほど、その効果も高いことがわか

る。

【0088】VCを6.0重量%添加したサンプル60～サンプル64の電池では、充電直前に対する初回充電直後の電池体積は100.0%であり、VCを7.0重量%添加したサンプル65～サンプル69の電池では、充電直前に対する初回充電直後の電池体積は100.0%であり、電池の膨れ抑制という観点からは、ビニレンカーボネートの量が多いほうが好ましいが、上述したように、ビニレンカーボネートの量が多すぎると、負荷特性や低温特性が低下してしまう。

【0089】

【発明の効果】本発明のゲル状電解質は、ビニレンカーボネート又はその誘導体が添加されているので、ゲル状電解質と負極との化学的安定性を高めることができる。

【0090】そして、このような化学的安定性、強度、保液性に優れたゲル状電解質を用いた本発明のゲル状電解質電池は、電池容量、サイクル特性、負荷特性、低温特性を満足させた優れた電池となる。このように優れた性能を実現した本発明のゲル状電解質電池は、携帯型電子機器に関わる産業の発展に大きく貢献するものとなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のゲル状電解質電池の一構成例を示す斜視図である。

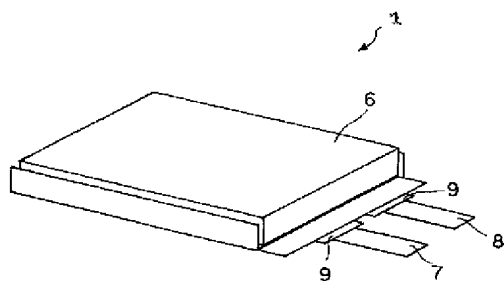
【図2】外装フィルム中に電極巻回体が収容される状態を示す斜視図である。

【図3】図2中、A－B線における断面図である。

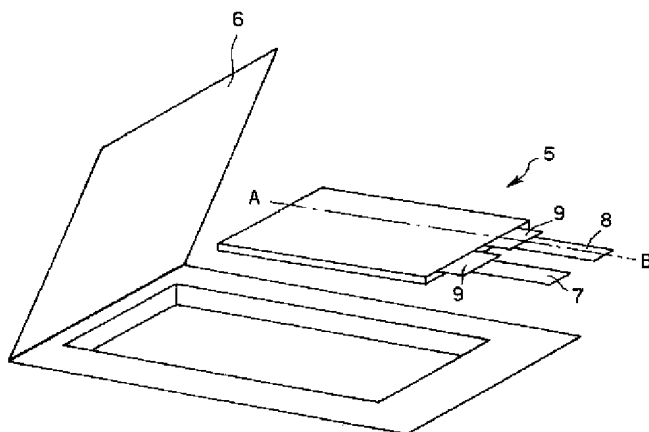
【符号の説明】

1 ゲル状電解質電池、 2 正極、 3 負極、 4 ゲル状電解質層、 5 電極巻回体、 6 外装フィルム、 7 正極端子、 8 負極端子、 9 樹脂片

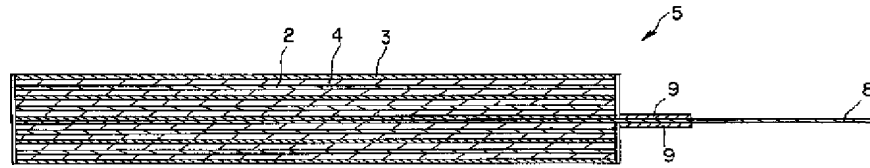
【図1】



【図2】



【図 3】




---

フロントページの続き

(72) 発明者 原 富太郎  
 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 35 号 ソニ  
 ー株式会社内  
 (72) 発明者 柴本 悟郎  
 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 35 号 ソニ  
 ー株式会社内

(72) 発明者 後藤 習志  
 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 35 号 ソニ  
 ー株式会社内  
 F ターム(参考) 5G301 AA30 CD01 DA01 DA42 DE01  
 5H024 AA02 BB07 CC04 EE09 FF21  
 GG01 HH01 HH02 HH08  
 5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL06 AM03  
 AM05 AM07 AM16 BJ04 CJ08  
 EJ12 HJ01 HJ10